

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

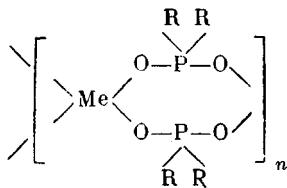
№ 1

УДК 541.64:678.86

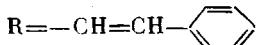
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИДИСТИРИЛФОСФИНАТОВ НЕКОТОРЫХ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

*B. B. Коршак, С. П. Круковский, Е. К. Князева,
B. Г. Данилов*

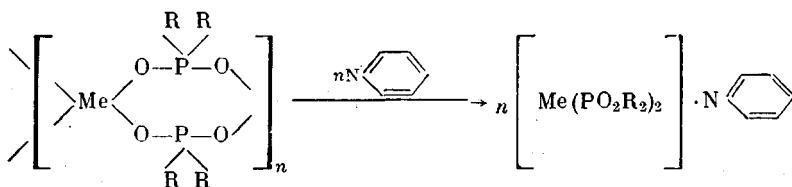
Координационные полимеры на основе фосфиновых кислот обладают в ряде случаев высокой термостойкостью [1, 2]. В настоящем сообщении описаны полидистирилфосфинаты ряда двухвалентных металлов общего формулы



где $\text{Me} = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$, а



Полидистирилфосфинаты перечисленных выше металлов представляют собой окрашенные порошки, плохо растворимые в обычных органических растворителях. Они растворяются при нагревании в солове и на холоду — в пиридине. Однако в последнем случае, по-видимому, происходит деструкция полимера, как это было показано на примере полидибутилфосфата цинка [3], а в результате деструкции полимера образуются низкомолекулярные аддукты фосфината с пиридином [4]:



Элементарный состав полученных полидистирилфосфинатов достаточно хорошо согласуется с вычисленным (таблица). Значительные отклонения наблюдаются лишь у полидистирилфосфината никеля. Вероятно, он имеет невысокий молекулярный вес ($\sim 2000, n \sim 3$), и на данные элементарного анализа оказывают существенное влияние концевые группы полимера. Кроме того, полидистирилфосфинат никеля содержит кристаллизационную воду, на что указывают данные термогравиметрического анализа (незначительная потеря веса в интервале 125—300°, рис. 1) и более высокое, в сравнении с рассчитанным, содержание водорода (таблица).

Термогравиметрический анализ (рис. 1) полидистирилфосфинатов показал, что, в зависимости от входящего в состав полимера металла, термостойкость их в инертной атмосфере убывает в следующей последовательности: Zn > Co > Mn > Cd > Ni > Cu. Сравнительную термостойкость полимеров, которые начинают разлагаться в интервале 275—335°, оценивали по температуре начала разложения и температуре, при которой поли-

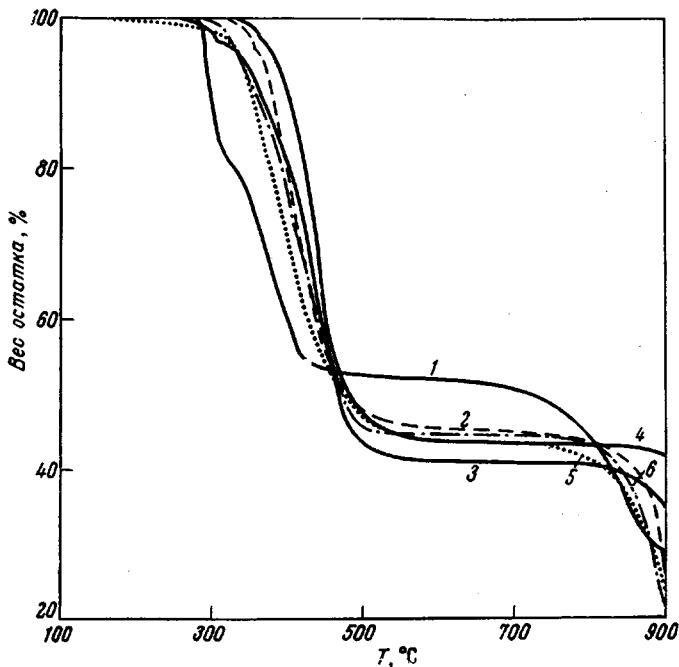


Рис. 1. Термогравиметрические кривые полидистирилфосфинатов меди (1), кобальта (2), марганца (3), цинка (4), никеля (5) и кадмия (6)

мер терял 10% от своего начального веса. В интервале 400—500° прекращается процесс быстрой потери веса полимерами, от 500 до 800° вес образцов практически не изменяется, а затем наступает вторая стадия разложения (полидистирилфосфинат Cu при 700°, Cd, Co, Ni и Mn — при 800°). Потеря веса у наиболее термостойкого полидистирилфосфината цинка составляет в интервале 550—900° всего ~2%. При 900° он сохраняет в

Свойства полидистирилфосфинатов металлов

Металл	Цвет полимера	Выход полимера, %	Элементарный состав, %						Температура начала разложения, °C	Температура потери 10% веса, °C		
			найдено			вычислено						
			C	H	зола	C	H	зола (MgO · P ₂ O ₅)				
Cu	Светло-голубой	55,8	64,14	4,65	36,17	63,88	4,68	36,82	275	295		
Zn	Белый	96,60	62,99	4,89	35,01	63,68	4,68	37,01	335	400		
Cd	Светло-серый	89,60	58,70	4,26	44,83	59,05	4,33	41,54	290	355		
Mn	Светло-серый	74,25	64,92	4,66	35,67	64,77	4,75	35,87	265	360		
Co	Синий	93,25	64,15	4,71	35,97	64,36	4,72	36,33	315	375		
Ni	Желто-зеленый	50,50	61,04	4,81	35,03	64,40	4,72	36,30	—	350		

инертной атмосфере 42,5 % от первоначального веса, при содержании неорганической части в исходном полимере ~31 %.

При нагревании полидистирилфосфината цинка на воздухе, полимер начинает разлагаться при 285° (в гелии — при 335°). Вес остатка при 900° составляет ~36 %, что хорошо согласуется с рассчитанным значением для $ZnO \cdot P_2O_5$ (37,01 %) и содержанием золы по данным элементарного анализа (35,01; 37,43 %).

На рис. 2 приведены термомеханические кривые полидистирилфосфинатов Cu, Co и Zn. Полидистирилфосфнат меди претерпевает до начала разложения (275°) очень небольшую деформацию, а затем плавится в интервале 280—290°, причем плавление сопровождается интенсивным разложением (см. рис. 1). Плавление полидистирилфосфината кобальта (~320°) практически совпадает с началом его разложения, но разложение протекает не столь интенсивно, как у полидистирилфосфината меди. Полидистирилфосфинат цинка начинает размягчаться около 300°, в интервале 300—340° деформация достигает 25 % (потеря веса на воздухе ~3 %, в гелии <1 %). В интервале 340—360° наблюдается плавление полимера, сопровождающееся интенсивным разложением (на воздухе). Таким образом, из полученных полимеров наибольшей термостойкостью обладает полидистирилфосфинат цинка, способный размягчаться без значительного разложения.

Экспериментальная часть

Дистирилфосфиновую кислоту получали по описанной ранее методике [5]: т. пл. 161—162° (лит. данные 157—158° [5]), эквивалент нейтрализации 1,0 (лит. данные 0,8—1,0 [5]).

Ацетаты металлов марки ч.д.а. применяли без дополнительной очистки.

Методика получения полидистирилфосфинатов. К раствору 0,005 моля дистирилфосфиновой кислоты в 15 мл этанола приливали при перемешивании раствор 0,0025 молей соответствующего ацетата в 15 мл этанола. После кипячения смеси в течение 30 мин. образовавшийся остаток полимера отфильтровывали, промывали до нейтральной реакции горячей дистиллированной водой, затем этанолом и высушивали в вакууме (20 мм) при 80°.

Полидистирилфосфинат никеля получали взаимодействием раствора дистирилфосфината калия (0,005 моля) в 20 мл воды с 0,0025 молями ацетата никеля в 10 мл воды. Смесь кипятили 30 мин., полимер отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 80° в вакууме.

Выход и свойства полученных полимеров приведены в таблице.

Термогравиметрический анализ проводили в среде гелия или воздуха на электронных термовесах В-60 фирмы ДАМ (Франция). Скорость нагревания 5°/мин.; навеска 20 мг.

Термомеханические кривые получены на приборе, описанном ранее, [6], удельное давление 1 кГ/см², скорость нагревания — 70°/час.

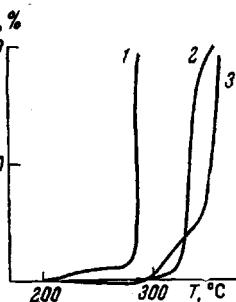


Рис. 2. Термомеханические кривые полидистирилфосфинатов меди (1), кобальта (2) и цинка (3)

Выводы

1. Синтезированы и исследованы полидистирилфосфинаты меди, цинка, кадмия, марганца, кобальта, никеля.

2. Термостойкость полидистирилфосфинатов в инертной среде убывает в следующей последовательности: $Zn > Co > Mn > Cd > Ni > Cu$.

3. Наиболее термостойкий полидистирилфосфинат цинка размягчается при 300—340° без значительного разложения. Полидистирилфосфинаты кобальта и меди размягчаются (плавятся) с разложением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 163.
2. В. В. Коршак, С. П. Круковский, Ван Жунь-хан, Высокомолек. соед., Б9, 583, 1967.
3. В. В. Коршак, С. П. Круковский, В. Е. Шеина, В. Г. Данилов, Высокомолек. соед., Б10, 460, 1968.
4. G. E. Coates, D. S. Golightly, J. Chem. Soc., 1962, 2523.
5. Г. К. Федорова, Я. П. Шатурский, А. В. Кирсанов, Сб. Проблемы органического синтеза, изд-во «Наука», 1965, стр. 263.
6. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.

SYNTHESIS AND STUDYING OF POLYDISTYRYLPHOSPHINATES OF SOME BIVALENT METALS

V. V. Korshak, S. P. Krukovskii, E. K. Knyazeva, V. G. Danilov

Summary

Synthesized polydistyrylphosphinates with Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} , and Ni^{+2} are coloured powders poorly soluble in usual organic solvents. Their thermostability decreases in dependence on the metal in order $\text{Zn} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Cu}$. Zink polydistyrylphosphinate is softened at $300\text{--}340^\circ\text{C}$ without noticeable decomposition.
